

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120640

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

C07C247/18
C08J 5/18
C09K 19/38
// B29K 86:00
B29L 7:00

(21)Application number : 08-298002

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 21.10.1996

(72)Inventor : NAKANO SHUSAKU
IZUMI KIYOUKO
MOCHIZUKI SHU

(54) BISAZIDE COMPOUND, LIQUID CRYSTAL POLYMER AND ORIENTED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound applicable to a coating process of a liquid crystal polymer solution, capable of producing a coated product having a large area in high yield and useful for the formation of an oriented film having excellent heat-resistance.

SOLUTION: This bisazide compound expressed by the formula ((n) is 0 or 1) can be produced by the coupling reaction of cyclohexanediol, etc., with 4-azidobenzoic acid in the presence of N,N'-dicyclohexylcarbodiimide. A mixture containing ≥ 50 wt.% of the compound of the formula, especially its trans-isomer, etc., is suitable as a crosslinking agent for liquid polymers. The trans/cis ratio of the mixture is $\geq 50/50$, preferably $\geq 65/35$, especially 100/0 to 80/20 for keeping the orientation property of the polymer. The amount of the compound of the formula to be compounded to a liquid crystal polymer is 1-70wt.%, preferably 5-50wt.%, especially 10-30wt.% to prevent the deposition, etc., caused by the excessive addition of the compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-120640

(43)公開日 平成10年(1998)5月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 7 C 247/18		C 0 7 C 247/18
C 0 8 J 5/18	C F J	C 0 8 J 5/18
C 0 9 K 19/38		C 0 9 K 19/38
// B 2 9 K 86:00		
B 2 9 L 7:00		

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 11 頁)

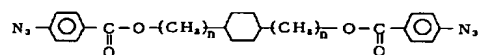
(21)出願番号	特願平8-298002	(71)出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日	平成8年(1996)10月21日	(72)発明者	中野 秀作 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72)発明者	泉 今日子 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72)発明者	望月 周 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(74)代理人	弁理士 藤本 勉

(54)【発明の名称】 ビスアジド化合物、液晶ポリマー及び配向フィルム

(57)【要約】

【課題】 液晶ポリマー溶液の塗布方式を適用でき、従って大面積体も容易に効率よく製造できて、しかも耐熱性に優れる配向フィルムを形成しうる液晶ポリマーの開発。

【解決手段】 次式：

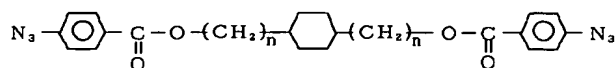


(ただし、nは0又は1である。)で表されるビスアジド化合物、及びそのビスアジド化合物を含有して架橋性を示す液晶ポリマー、並びにその液晶ポリマーの配向架橋処理物からなる配向フィルム。

【効果】 液晶ポリマーを溶液化してそれを塗布乾燥し、ガラス転移温度以上に加熱後冷却する方式にて配向処理でき、かつその配向処理層を配向の乱れを生じることなくビスアジド化合物を介し架橋処理して耐熱性を向上でき、従来の液晶ポリマーに準じた低温で配向処理できて、耐熱性と低着色性に優れる配向フィルムの大面積体も容易に効率よく製造できる。

【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】 次式：



(ただし、nは0又は1である。)で表されることを特徴とするビスアジド化合物。

【請求項2】 請求項1において、トランス体/シス体を100/0～50/50の割合で含有するビスアジド化合物

【請求項3】 請求項1又は2に記載のビスアジド化合物を含有して架橋性を示すことを特徴とする液晶ポリマー。

【請求項4】 請求項3において、ビスアジド化合物の含有率が液晶ポリマーの1～70重量%である液晶ポリマー。

【請求項5】 請求項3又は4に記載の架橋性を示す液晶ポリマーの配向架橋処理物からなることを特徴とする配向フィルム。

【請求項6】 請求項3又は4に記載の架橋性を示す液晶ポリマーを配向させた後、それを光照射及び加熱の一方又は両方により架橋処理することを特徴とする配向フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、液晶ポリマーの液晶性を維持した架橋剤として有用なビスアジド化合物、及びそれをを用いた架橋性を示す液晶ポリマー、並びにその液晶ポリマーを配向架橋処理してなる耐熱性に優れた光学フィルム等に有用な配向フィルムに関する。

【0002】

【発明の背景】液晶ポリマーの配向フィルムからなる種々の光学フィルムが提案されており、液晶表示装置等への適用が期待されている。しかしながら、かかる光学フィルムは、液晶ポリマーの溶液を配向膜上に塗布して乾燥後、ガラス転移温度以上に加熱して冷却することで形成されたものであることから、その耐熱性がガラス転移※

※温度に依存して耐熱性に乏しい問題点があった。

【0003】すなわち前記の液晶ポリマーからなる配向フィルムは、応力が作用しない場合には等方相転移温度以下でその配向状態を維持するが、応力が作用した場合にはガラス転移温度付近で配向が崩れ光学特性が変化する。配向フィルムにおける応力は、例えば液晶表示装置等に粘着層を介し偏光板や位相差板等と共に接着した場合の如く、実用形態における使用条件下での温度変化等による寸法変化等で発生し、実用形態ではむしろ応力の発生が常態である。ちなみに偏光板の温度変化による寸法変化の場合、それに粘着層を介し接着した配向フィルムには収縮応力が発生する。

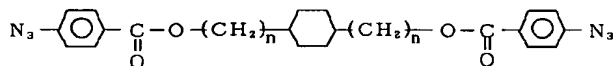
【0004】配向フィルムにおける耐熱性の向上対策としては、ガラス転移温度の高い液晶ポリマーの使用が考えられるが、その場合には配向フィルムの形成温度も高くなり、配向膜やその支持基材に要求される耐熱温度も高くなって使用可能基材の制約や経済性などの点で不利となる。また低分子の重合性液晶化合物からなる流動層を2枚の基板間に介在させて紫外線照射等により重合処理して配向フィルムとする場合と同様に、耐熱性の向上は図りうるものの製造効率に劣る問題点も誘発する。なお低分子の重合性液晶化合物を紫外線照射等により重合処理する方法には、大面積体を得にくいなどの問題点もある。

【0005】

【発明の技術的課題】本発明は、液晶ポリマー溶液の塗布方式を適用でき、従って大面積体も容易に効率よく製造でき、しかも耐熱性に優れた配向フィルムを形成しうる液晶ポリマーの開発を課題とする。

【0006】

【課題の解決手段】本発明は、次式：



(ただし、nは0又は1である。)で表されることを特徴とするビスアジド化合物、及びそのビスアジド化合物を含有して架橋性を示すことを特徴とする液晶ポリマー、並びにその液晶ポリマーの配向架橋処理物からなることを特徴とする配向フィルムを提供するものである。

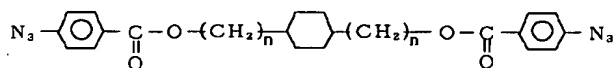
【0007】

【発明の効果】本発明によれば、液晶ポリマーを溶液化してそれを塗布乾燥し、ガラス転移温度以上に加熱後冷却する方式にて配向処理でき、かつその配向処理層を配向の乱れを生じることなく含有のビスアジド化合物を介

し架橋処理して耐熱性を向上させることができる。従って従来の液晶ポリマーに準じた低温で配向処理できる上に、耐熱性に優れた配向フィルムの大面積体も容易に効率よく製造することができる。また本発明によるビスアジド化合物は、それによる着色が従来物に比べて少ない(薄い)特長も有する。

【0008】

【発明の実施形態】本発明のビスアジド化合物は、次式で表されるものである。



(ただし、nは0又は1である。)

【0009】前記のビスアジド化合物の調製は、例えばシクロヘキサジオール又はシクロヘキサジメタノール等と、4-アジド安息香酸とをN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドを介してカップリング反応させる方法などにより得ることができる。

【0010】前記したシクロヘキサジオールやシクロヘキサジメタノールには、トランス体とシス体の異性体があるが、本発明においてはそのいずれの異性体も単体で又は混合物として用いることができる。その場合、混合物として用いたときには、トランス体とシス体が混在したビスアジド化合物が得られる。

【0011】一方、トランス体とシス体が混在したビスアジド化合物は、カラムクロマトグラフィー等の分離手段を介してトランス体とシス体に分離でき、またトランス体とシス体の混在割合を調節することもできる。従ってトランス体とシス体の任意な割合の混合物は、トランス体とシス体を混合する方式に加えて、トランス体とシス体の混合物を分離手段を介しその混在割合を調節する方式にても行うことができる。

【0012】本発明のビスアジド化合物、特にそのトランス体単体物又はトランス体を50重量%以上含有する混合物は、液晶ポリマーの架橋剤として好ましく用いることができる。シス体が入り混じった混合物では、液晶ポリマーの配向性を低下させ、白濁を生じさせやすくなる。液晶ポリマーの配向性の維持性等の点より好ましく用いるビスアジド化合物は、トランス体/シス体の混合割合が50以上/50以下、就中65以上/35以下、特に100/0~80/20のものである。

【0013】ビスアジド化合物を介した架橋処理の対象となる液晶ポリマー、すなわちビスアジド化合物を含有して架橋性を示す液晶ポリマーについては、特に限定はなく、サーモトロピックで液晶化温度範囲において配向膜を介しネマチック配向やコレステリック配向などの配向状態を形成してモノドメイン化するものであればよい。従って例えば液晶配向性を付与する共役性のパラ置換環状化合物等からなる直線状原子団(メソゲン)をポ*40

*リマーの主鎖や側鎖に有する主鎖型や側鎖型などの種々の構造を有する適宜な液晶ポリマーを用いる。

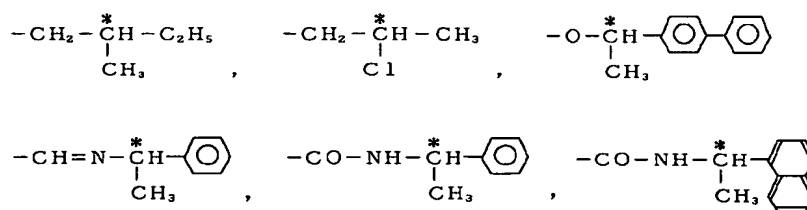
【0014】ちなみに前記の主鎖型液晶ポリマーの例としては、屈曲性を付与するスペーサ部を必要に応じ介してパラ置換環状化合物等からなるメソゲンを結合した構造を有する、例えばポリエステル系やポリアミド系、ポリカーボネート系やポリエステルイミド系などのポリマーがあげられる。また側鎖型液晶ポリマーの例としては、ポリアクリレートやポリメタクリレート、ポリシロキサンやポリマロネート等を主鎖骨格とし、側鎖としてスペーサ部を必要に応じ介してパラ置換環状化合物等からなるメソゲンを有するものなどがあげられる。

【0015】前記においてネマチック配向性を付与するパラ置換環状化合物としては、例えばアソメチン形やアゾ形、アゾキシ形やエステル形、ビフェニル形やフェニルシクロヘキサン形、ビシクロヘキサン形の如きパラ置換芳香族単位やパラ置換シクロヘキシル環単位などを有するものなどがあげられる。パラ置換環状化合物におけるパラ位における末端置換基は、例えばシアノ基やアルキル基、アルコキシ基などの適宜なものであってよい。

【0016】またスペーサ部としては、屈曲性を示す例えばポリメチレン鎖 $-(\text{CH}_2)_n-$ やポリオキシメチレン鎖 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-$ などがあげられる。スペーサ部を形成する構造単位の繰返し数は、メソゲン部の化学構造等により適宜に決定され、一般にはポリメチレン鎖の場合にはnが0~20、就中2~12、ポリオキシメチレン鎖の場合にはmが0~10、就中1~3である。

【0017】一方、コレステリック配向型の液晶ポリマーは、例えば上記したネマチック配向型の液晶ポリマーの主鎖中や側鎖末端等にキラル成分を導入する方式などにより得ることができる。そのキラル成分としては、不斉炭素を有するものなどが用いられ、その例としては下記の式で表されるものなどがあげられる。なお化学式中の*を付した炭素は、光学活性炭素を意味する。

【0018】

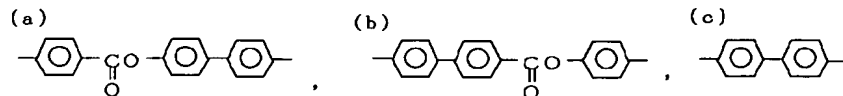


【0019】液晶ポリマーの製造は、例えば必要に応じて架橋関与基を有するモノマー等の化合物を用いて行うことができる。ちなみに主鎖型の液晶ポリマーの調製は

例えば、成分モノマーを共重合させる方式などの通例のポリマー合成に準じた適宜な方式で行うことができる。

【0020】一方、側鎖型の液晶ポリマーの調製は例え

ば、アクリル酸やメタクリル酸のエステルの如きビニル系主鎖形成用モノマーに必要に応じスペーサ基を介してメソゲン基を導入したモノマーをラジカル重合法等によりポリマー化するモノマー付加重合方式や、ポリオキシメチルシリレンのSi-H結合を介し白金系触媒の存在下にビニル置換メソゲンモノマーを付加反応させる方式、主鎖ポリマーに付与した官能基を介し相関移動触媒を用いたエステル化反応によりメソゲン基を導入する方*



【0022】液晶ポリマーは、通例の形態にてもビスアジド化合物のアジド基による水素引き抜きや挿入反応等により架橋処理できるが、架橋処理を効率よく行う点よりは、アジド基との反応性に優れる不飽和炭化水素の部位を有する液晶ポリマーが好ましく用いられる。不飽和炭化水素の部位は、主鎖型の液晶ポリマーでは主鎖の末端や主鎖内、側鎖型の液晶ポリマーでは主鎖の末端や主鎖内、側鎖内や側鎖の末端の適宜な位置であってよい。就中、架橋処理性や架橋による配向乱れの防止性などの点より、側鎖末端に不飽和炭化水素が位置する側鎖型の液晶ポリマーが好ましい。

【0023】前記の不飽和炭化水素としては、シクロヘキセン環やアクリル基などがあげられるが、合成の容易さやポリマー調製時のモノマーの安定性などの点よりシクロヘキセン環が特に好ましい。不飽和炭化水素の導入は、例えば重合関与基と不飽和炭化水素を有するモノマーを、主鎖型液晶ポリマーではそれを共重合させる方式、側鎖型液晶ポリマーでは液晶モノマーとそれを共重30合させる方式などにより得ることができる。不飽和炭化水素の含有割合は、液晶配向性の低下防止などの点より、不飽和炭化水素を含有するモノマー単位に基づいて50モル%以下、就中40モル%以下、特に30モル%

*式や、マロン酸の一部に必要に応じスペーサ基を介してメソゲン基を導入したモノマーとジオールとを重縮合反応させる方式などの適宜な方式で行うことができる。就中、(メタ)アクリル系モノマーを介した重合処理が好ましい。

【0021】前記の液晶ポリマーにおけるメソゲンについては特に限定はなく、例えば下記のものなどがあげられる。

以下が好ましい。

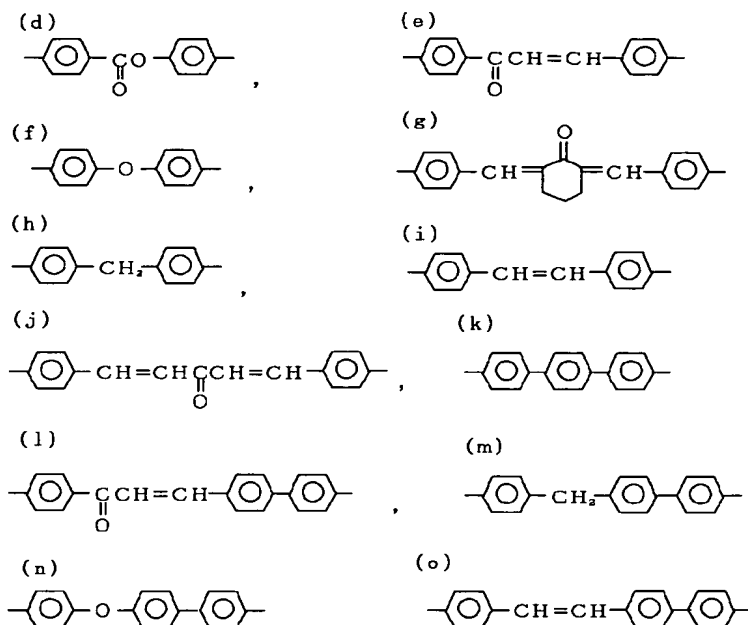
【0024】モノマーを介した液晶ポリマーへの不飽和炭化水素の導入は、得られるポリマーのガラス転移温度が低下し、耐熱性の低下原因となって通例の場合には好ましくないものであるが、本発明にてはビスアジド化合物による架橋処理で耐熱性が格段に向上することから、前記のガラス転移温度の低下は配向処理温度の低下として、むしろ好都合に作用し、これにより低温配向性と耐熱性という液晶ポリマー単独では両立が困難な低温配向性と耐熱性を両立させることができる。

【0025】なお上記した側鎖型液晶ポリマーにおいて、主鎖骨格とメソゲンを連結するスペーサ部を形成するメチレン単位の数、液晶性等の点より0~12、就中2~6が好ましい。また末端基は、シアノ基やメトキシ基などが好ましい。

【0026】一方、側鎖の骨格構造としては、液晶性を示すか、液晶性を乱さないものが好ましく、その例としては上記の液晶ポリマーのメソゲンで例示した式

(a)、(c)で表されるもののほか下記のものなどがあげられ、就中、式(a)、(c)、(d)で表されるものが好ましい。

【0027】



【0028】液晶ポリマーの重量平均分子量は、成膜性や膜強度、配向性やその均一性などの点より、2千～10万、就中2.2千～8万、特に2.5千～5万が好ましい。また液晶ポリマーに配合するビスアジド化合物の量は、架橋不足による耐熱性の向上不足等を防止する点や、配合過多による析出、又は液晶ポリマーの液晶化温度範囲の縮小や配向性の低下などを防止する点などより、液晶ポリマーの1～70重量%、就中5～50重量%、特に10～30重量%が好ましい。

【0029】本発明による配向フィルムは、液晶ポリマーの配向架橋フィルムからなるが、その製造は例えばビスアジド化合物を配合した液晶ポリマーの溶液を配向処理面上に展開して乾燥後、加熱処理して配向層を形成し、それを架橋処理する方法などにより行うことができる。

【0030】前記の液晶ポリマー溶液の調製に際して用いる溶媒としては、液晶ポリマーとビスアジド化合物を溶解しうる適宜なものを用いることができ、特に限定はない。その例としては、1,1,2,2-テトラクロロエタンやシクロヘキサノン、塩化メチレンやクロロホルム等の単独溶媒や混合溶媒などがあげられる。

【0031】液晶ポリマー溶液の展開は、例えばその溶液をスピンコート法やロールコート法、フローコート法やプリント法、ディップコート法や流延成膜法等の適宜な方法で薄層展開し、それを乾燥処理して溶媒を除去する方法などにより行うことができる。

【0032】配向処理面としては、例えば低分子液晶化合物の配向処理に公知のものを用いることができる。そ

の例としては、基材上にポリイミドやポリビニルアルコール等の薄膜を形成してその表面をラビング処理したものや、酸化珪素等を斜方蒸着したもの、あるいは延伸フィルムなどがあげられる。基材等としては、液晶ポリマーを配向させるための加熱処理に耐える例えばガラス板やポリマーシート、位相差板や偏光板等の適宜なものを用いる。

【0033】液晶ポリマーの展開層を配向させるための加熱処理は、液晶ポリマーのガラス転移点から等方相を呈する熔融状態までの温度範囲に加熱することにより行うことができる。なお配向状態を固定化するための冷却条件については特に限定はなく、通例前記の加熱処理を300℃以下の温度で行いことから、自然冷却方式が一般に採られる。

【0034】配向処理を終えた展開層は、それを架橋処理することにより配向架橋物とされるが、その架橋処理は光照射及び加熱の一方又は両方により行うことができる。光照射には、紫外線や電子線等の適宜な放射線を用いる。就中、液晶ポリマーを変質しにくい紫外線が好ましく、液晶ポリマーの吸収が少なくビスアジド化合物が分解されやすい200～300nm、特に254nm付近の波長の紫外線が好ましい。

【0035】光照射に際しては、酸素阻害による影響を回避するため減圧下や無酸素下等で行うことが好ましい。なお加熱処理の場合の加熱温度は、ビスアジド化合物の分解温度以上、特に150℃以上が好ましい。

【0036】本発明の配向フィルムは、適宜な基材上に配向後架橋処理した液晶ポリマー層を有する形態や、配

30

40

50

向架橋処理した液晶ポリマー層の単独層からなるフィルム形態などの適宜な形態を有するものであってよい。液晶ポリマーの単独層からなるフィルムは、配向処理面よりの剥離物などとして得ることができるが、その剥離回収には、長鎖アルキル基等からなる離型性側鎖を有するラビング膜形成材を用いる方式や、炭素数8～18のアルキル鎖を有するシラン化合物を表面に結合修飾させたガラス板に配向処理面を形成する方式などの適宜な方式を必要に応じて適用することができる。

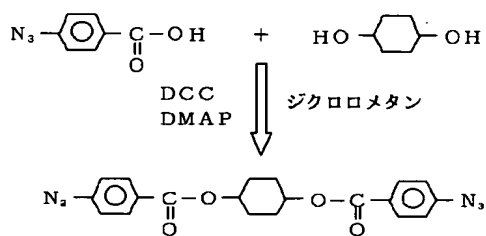
【0037】一方、基材との重畳物からなる配向フィルムとする場合、その基材としては、プラスチックフィルムやガラス板、あるいは位相差板等の延伸フィルムや偏光板の如き光学フィルムなどが用いられる。前記のプラスチックフィルムとしては、例えばポリメチルメタクリレートやポリカーボネート、ポリビニルアルコールやポリアリレート、ポリプロピレンやその他のポリオレフィン、ポリスチレンなどの延伸フィルムを形成することもある光学的に透明な適宜なプラスチックからなるものを用いる。なお基材としては、ガラス板やトリアセチルセルロースフィルムの如く複屈折による位相差が可及的に小さいものが特に好ましい。

【0038】なお配向架橋処理した液晶ポリマー層の厚さは、使用目的に応じた光学特性などにより適宜に決定しうが、一般には柔軟性等の点より100μm以下、就中50μm以下、特に1～30μmとされる。

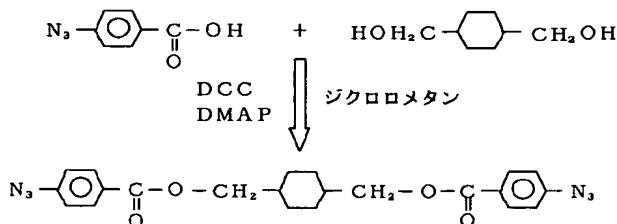
【0039】

【実施例】

実施例1



*



【0043】前記において生成物の同定は、図3のNMRスペクトルと図4のIRスペクトルにより行った。図3より、1.0～1.2 (m, 4H)、1.5～2.0 (m, 6H)、4.1～4.3 (m, 4H)、7.0～7.1 (m, 4H) 及び8.0～8.1 (m, 4H) にスペクトルのδ値があることがわかる。また図4より、

*【0040】上記の反応式に示した如く、4-アジド安息香酸652部（重量部、以下同じ）と、トランス体とシス体の混合物からなるシクロヘキサンジオール232部を塩化メチレン10k部に溶解させた溶液に、DCC（N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド）989部とDMAP（4-ジメチルアミノピリジン）97.6部を加えて室温で3時間攪拌後、析出のDCCウレアを濾別し、濾液の溶媒を留去して塩化メチレンによるカラムクロマトグラフィーで分離し、イソプロピルアルコールで再結晶させて、白色固体からなるトランス-1,4-ビス（4'-アジドフェニル-4-カルボニロイル）-シクロヘキサン97部（収率12%）を得た。

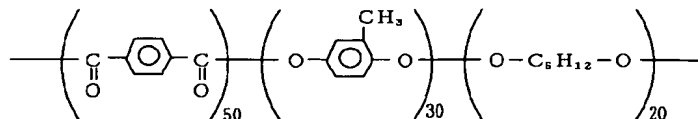
【0041】前記において生成物の同定は、プロトン核磁気共鳴スペクトル（NMR）及び赤外線吸収スペクトル（IR）を測定することにより行った。そのNMRスペクトルを図1に、IRスペクトルを図2に示した。図1より、1.7～1.8 (m, 4H)、2.1～2.2 (m, 4H)、5.1 (s, 2H)、7.0～7.1 (m, 4H) 及び8.0～8.1 (m, 4H) にスペクトルのδ値（ppm）があることがわかる。また図2より、アジド基に基づく2125/cm、エステル結合に基づく1720/cmに吸収波数のあることがわかる。なお、NMRスペクトルは試料を重クロロホルムに溶かしFT-NMR（日本電子社製）にて測定することにより、IRスペクトルは試料をKBr錠剤法にて調整しFT/IR-230（日本分光社製）にて測定することにより得た。

【0042】実施例2

シクロヘキサンジオールに代えて、トランス体とシス体の混合物からなるシクロヘキサンジメタノール288部を用いたほかは実施例1に準じて、下記の化学式で表されるトランス体とシス体が混在した白色固体からなる1,4-ビス（4'-アジドフェニル-4-カルボニロイルメチル）-シクロヘキサン250部（収率29%）を得た。

アジド基に基づく2125/cm、エステル結合に基づく1720/cmに吸収波数のあることがわかる。なおトランス体/シス体の混在比は、δ値=4.1～4.3のNMRスペクトルの積分比より、9/1であった。

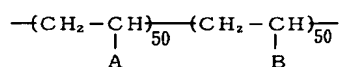
【0044】実施例3



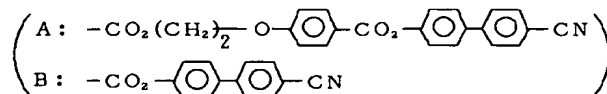
【0045】上記構造の主鎖型ネマチック液晶ポリマー（重量平均分子量5000、ガラス転移温度85℃、等方相転移温度270℃）を、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解させて15重量%の溶液とし、それに実施例1で得たトランス-1, 4-ビス-（4'-アジドフェニル-4-カルボニロイル）-シクロヘキサンを液晶ポリマーに対し20重量%の割合で加えた溶液を、厚さ50μmのトリアセチルセルロースフィルムの配向処理面上にスピンコートにて塗布して乾燥させ、140*

℃で5分間加熱して配向処理し室温にて放冷した後、低圧水銀ランプを介し溶融石英ガラスで低波長光をカットしながら波長254nmの光を10J/cm²照射して、配向架橋処理された配向フィルムを得た。なお前記の配向処理面は、トリアセチルセルロースフィルム上に厚さ約0.1μmのポリビニルアルコール層を形成してレーヨン布でラビング処理したものである。

【0046】実施例4



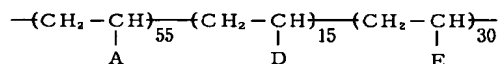
(ただし、A、Bは、次のものである。)



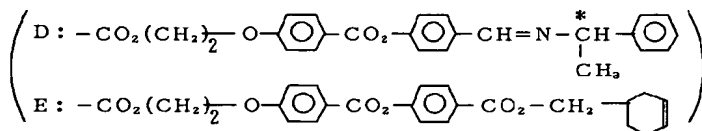
【0047】上記構造の側鎖型ネマチック液晶ポリマー（重量平均分子量5000、ガラス転移温度85℃、等方相転移温度270℃）を、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解させて20重量%の溶液とし、それに実施例1で得たトランス-1, 4-ビス-（4'-アジドフェニル-4-カルボニロイル）-シクロヘキサンを液晶ポリマーに対し15重量%の割合で加えた溶液を用いたほかは実施例3に準じて、配向架橋処理された配向フィルムを得た。

※ドフェニル-4-カルボニロイル）-シクロヘキサンを液晶ポリマーに対し15重量%の割合で加えた溶液を用いたほかは実施例3に準じて、配向架橋処理された配向フィルムを得た。

【0048】実施例5

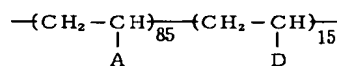


(ただし、Aは前記に同じで、D、Eは次のものである。)



【0049】上記構造の末端にシクロヘキセン環を有する側鎖型コレステリック液晶ポリマー（重量平均分子量6500、ガラス転移温度65℃、等方相転移温度215℃）を、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解させて20重量%の溶液とし、それに実施例1で得たトランス-1, 4-ビス-（4'-アジドフェニル-4-カルボニロイル）-シクロヘキサンを液晶ポリマーに対し20重量%の割合で加えた溶液を用いたほかは実施例3に準じて、配向架橋処理された配向フィルムを得た。なお加熱配向処理は、120℃、5分間の条件で行った。

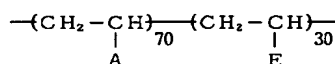
【0050】実施例6



(ただし、A、Dは前記に同じものである。)

【0051】上記構造の側鎖型コレステリック液晶ポリマー（重量平均分子量5000、ガラス転移温度80℃、等方相転移温度240℃）を、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解させて20重量%の溶液とし、それに実施例2で得た1, 4-ビス-（4'-アジドフェニル-4-カルボニロイルメロチル）-シクロヘキサンを液晶ポリマーに対し20重量%の割合で加えた溶液を用いたほかは実施例3に準じて、配向架橋処理された配向フィルムを得た。

【0052】実施例7



(ただし、A、Eは前記に同じものである。)

【0053】上記構造の末端にシクロヘキセン環を有する側鎖型ネマチック液晶ポリマー（重量平均分子量6000、ガラス転移温度75℃、等方相転移温度225℃）を、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解させて20重量%の溶液とし、それに実施例2で得た1, 4-ビス（4'-アジドフェニル-4-カルボニロイルメロチル）-シクロヘキサンを液晶ポリマーに対し15重量%の割合で加えた溶液を用いたほかは実施例3に準じて、配向架橋処理された配向フィルムを得た。なお加熱配向処理は、120℃、5分間の条件で行った。

【0054】比較例1

ビスアジド化合物を配合せず、かつ紫外線による架橋処理を施さないほかは実施例3に準じて配向フィルムを得た。

【0055】比較例2

ビスアジド化合物を配合せず、かつ紫外線による架橋処理を施さないほかは実施例4に準じて配向フィルムを得た。

【0056】比較例3

ビスアジド化合物を配合せず、かつ紫外線による架橋処理を施さないほかは実施例5に準じて配向フィルムを得た。

【0057】比較例4

ビスアジド化合物を配合せず、かつ紫外線による架橋処*

*理を施さないほかは実施例6に準じて配向フィルムを得た。

【0058】比較例5

ビスアジド化合物を配合せず、かつ紫外線による架橋処理を施さないほかは実施例7に準じて配向フィルムを得た。

【0059】比較例6

実施例1に準じて、トランス体/シス体の混在割合が1/9の1, 4-ビス（4'-アジドフェニル-4-カルボニロイル）-シクロヘキサンを得、それを用いて実施例3に準じフィルムを得た。なお生成物は、図5のNMRスペクトルと図6のIRスペクトルにより同定した。

【0060】図5より、1.8~2.1 (m, 8H)、5.1 (s, 2H)、7.0~7.1 (m, 4H) 及び8.0~8.1 (m, 4H) にスペクトルのδ値があることがわかる。また図6より、アジド基に基づく2125/cm、エステル結合に基づく1720/cmに吸収波数のあることがわかる。トランス体/シス体の混在割合は、図5のNMRスペクトルより、δ値=1.8~2.1のスペクトルの積分比より求めた。

【0061】評価試験

実施例、比較例で得た（配向）フィルムと偏光板（日東電工社製、G1220DU）を厚さ20μmのアクリル系粘着層を介して接着し、それを種々の温度で1時間加熱して外観の変化を目視観察し、変化が認められない最高温度を耐熱温度として評価した。

【0062】前記の結果を次表に示した。

	実 施 例					比 較 例					
	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
耐熱温度 (℃)	85	85	80	80	80	75	75	60	70	60	75

【0063】表より、実施例の配向フィルムは、架橋処理により耐熱温度が10~20℃向上していることがわかる。なお、実施例の配向架橋処理物は、ビスアジド化合物の含有、及び架橋処理による配向の乱れは認められず、ビスアジド化合物の無配合物、及び非架橋処理物と実質的に同等の光学特性を示した。また比較例6のシス体リッチなビスアジド化合物では、フィルムが白濁した。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得たビスアジド化合物のNMRスペクトル

【図2】実施例1で得たビスアジド化合物のIRスペクトル

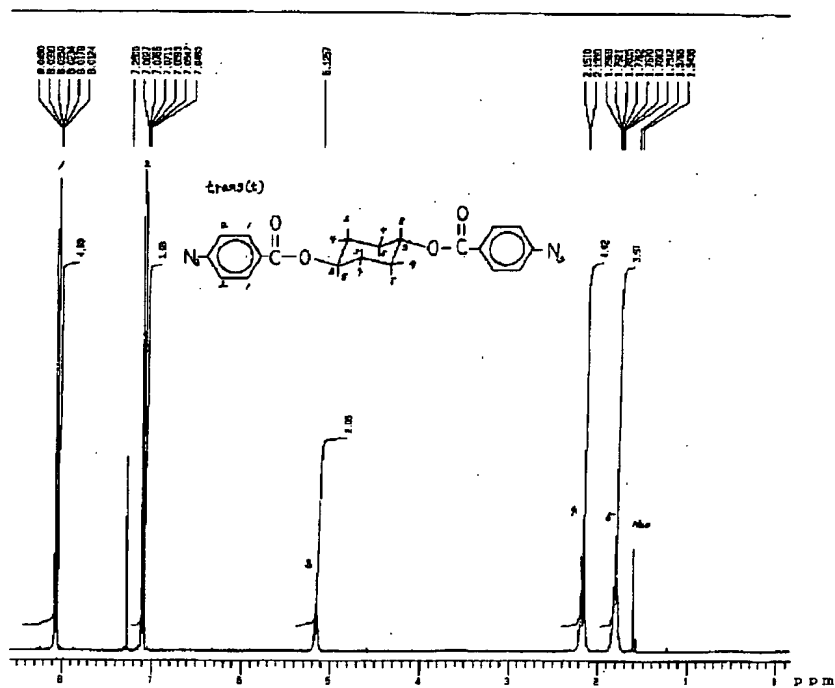
【図3】実施例2で得たビスアジド化合物のNMRスペクトル

【図4】実施例2で得たビスアジド化合物のIRスペクトル

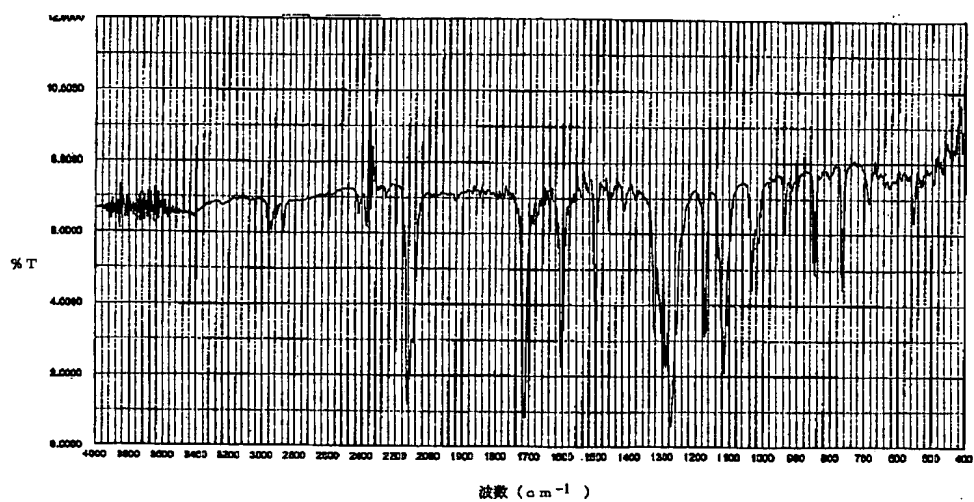
【図5】比較例6で得たビスアジド化合物のNMRスペクトル

【図6】比較例6で得たビスアジド化合物のIRスペクトル

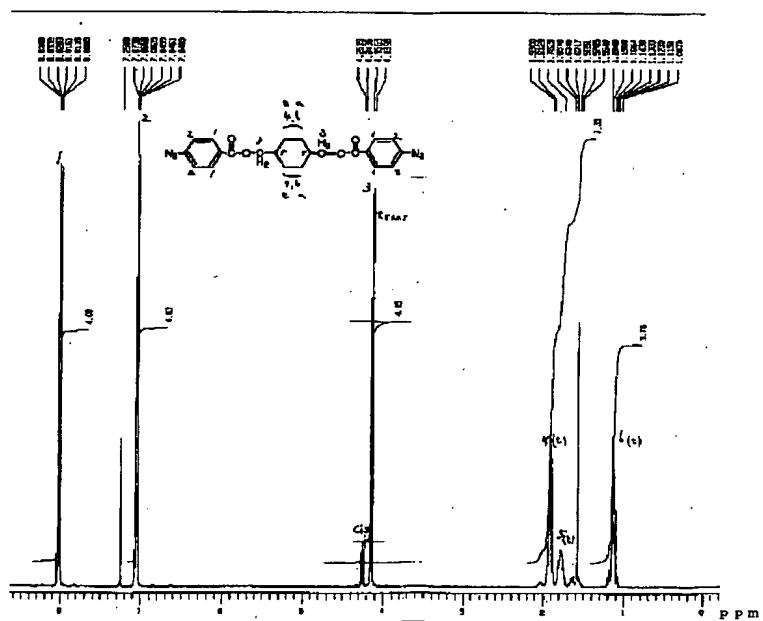
【図1】



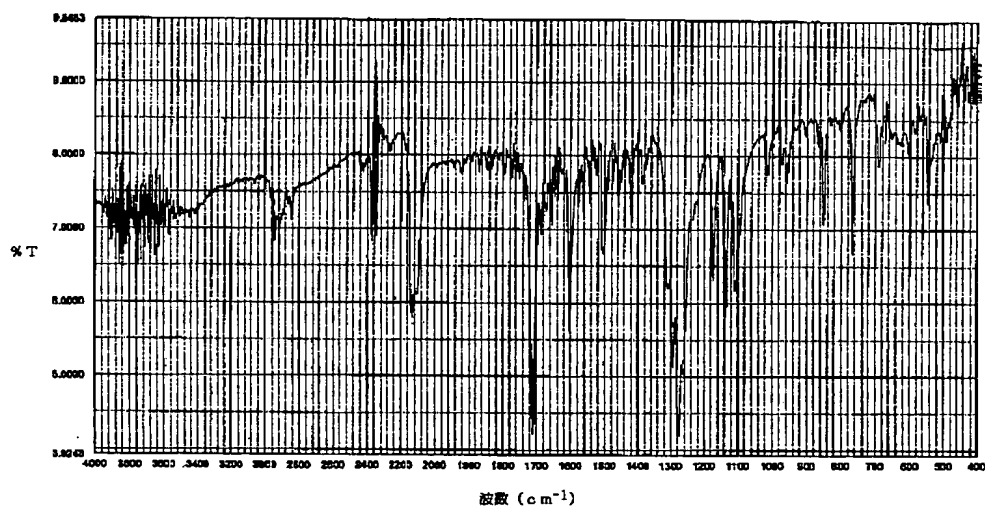
【図2】



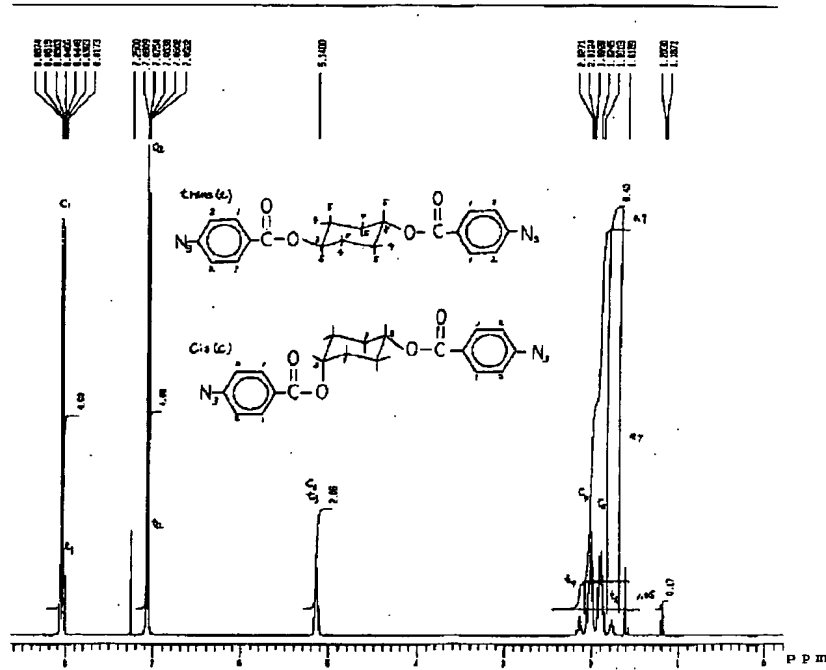
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

